



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 057 474
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82102316.5

(51) Int. Cl.: C 07 F 9/53, C 07 F 9/32,
C 07 F 9/58, C 07 F 9/65,
C 08 F 2/50, C 08 K 5/53,
G 03 C 1/68, G 03 F 1/02

(22) Anmeldetag: 09.07.79

(30) Priorität: 14.03.79 DE 2909994

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Straße 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.08.82
Patentblatt 82/32

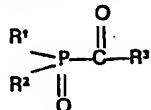
(54) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT NL SE

(72) Erfinder: Lechten, Peter, Dr., Ludwigshafener
Straße 6B, D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Buethe, Ingolf, Dr., Am Wasserturm 1,
6737 Boehl-Iggelheim (DE)
Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr., Heidelberger Ring 32 B,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Trimborn, Werner, Dr., Hardenburgstrasse 22,
D-6703 Limburgerhof (DE)

(60) Veröffentlichungsnummer der früheren Anmeldung nach
Art. 76 EPÜ: 0007508

(54) Acyliophosphinoxidverbindungen, Ihre Herstellung und Verwendung.

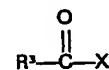
(57) Die Erfindung betrifft Acyliophosphinoxid-Verbindungen der allgemeinen Formel



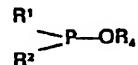
A2
wobei R¹ für einen Alkylrest, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

R² die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R¹ und R² miteinander zu einem Ring verbunden sind;

R³ für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Furyl- oder Thienylrest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen Substituenten trägt, die Alkyl-, Alkoxy-, Alkythioreste, Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogenatome sein können, ein Verfahren zur Herstellung dieser Acyliophosphinoxidverbindungen aus Säurehalogeniden der allgemeinen Formel



worin X für Chlor oder Brom steht und einem Phosphin der allgemeinen Formel



sowie die Verwendung dieser Acyliophosphinoxide als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Oberzugsmitteln, Lacken und Druckfarben.

Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acylphosphinoxid-
5 Verbindungen, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als
Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln,
Lacken und Druckfarben.

Es sind bereits eine Reihe von Initiatoren für die Photo-
10 polymerisation ungesättigter Verbindungen bekannt. Bis-
lang werden hauptsächlich aromatische Ketone wie Aceto-
phenon- und Benzophenonderivate, Thioxanthone sowie Ben-
zoinäther und Benzilketale eingesetzt. Mit derartigen Ini-
15 tiatoren ausgehärtete Massen zeigen jedoch eine unerwünsch-
te Vergilbung, die eine Verwendung auf hellen (weißen) Flä-
chen nicht zuläßt.

Ein weiterer Nachteil ist die oft ungenügende Lagerstabi-
lität der fertig sensibilisierten Harzmischungen, die trotz
20 Dunkellagerung häufig nur einige Tage haltbar sind.

In der Patentanmeldung P 28 30 927.5 wurden bereits Acyl-
25 phosphinoxid-Verbindungen als Photoinitiatoren vorgeschla-
gen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Acyl-
phosphinoxid-Verbindungen aufzuzeigen, die die oben genann-
ten Nachteile der bekannten Photoinitiatoren nicht aufwei-
sen und auch gegenüber den in der Patentanmeldung
30 P 28 30 927.5 vorgeschlagenen Verbindungen Verbesserungen
aufweisen.

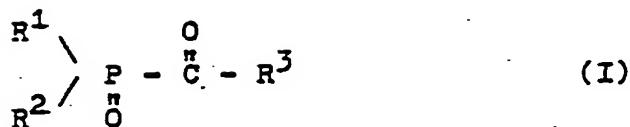
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Acylphosphin-
oxid-Verbindungen der allgemeinen Formel

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/033730



5

wobei R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxyl-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

10 15 R^2 die Bedeutung von R^1 hat, wobei R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R^1 und R^2 miteinander zu einem Ring verbunden sind;

20 25 30 R^3 für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl- oder Thiophenyl-Rest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder verschieden sein können, und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl, Alkoxy- oder Alkylthioreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Brom-Atome stehen, oder R^3 für einen mindestens in den 2,8-Stellungen durch A und B substituierten α -Naphthylrest oder mindestens in den 1,3-Stellungen durch A und B substituierten β -Naphthylrest steht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxid-Verbindungen sowie ihre Verwendung als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken und
5 Druckfarben.

Bezüglich der allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxid-Verbindungen ist im einzelnen folgendes auszuführen:

10 R¹ kann sein ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen wie Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Amyl-, n-Hexyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-,

15 Aryl-, wie Phenyl-, Naphthyl-, halogensubstituiertes Aryl, wie Mono- oder Dichlorphenyl-, alkylsubstituiertes Phenyl-, wie Methylphenyl-, Äthylphenyl-, Isopropylphenyl-, tert.-Butylphenyl-, Dimethylphenyl-,

20 alkoxysubstituiertes Aryl-, wie Methoxyphenyl-, Äthoxyphenyl-, Dimethoxyphenyl-, S- oder N-haltige fünf- oder sechsgliedrige Ringe, wie Thiophenyl-, Pyridyl-.,

25 Außer der Bedeutung von R¹ kann R² sein ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methoxyl-, Äthoxyl-, i-Propoxyl-, Butoxyl-, Äthoxyäthoxyl-, ein Aryloxyrest, wie Phenoxy-, Methylphenyl-, Benzyloxy;

30 R¹ kann mit R² zu einem Ring verbunden sein, wie z.B. in Acyl-phosphonsäure-o-phenylenestern.

35 R³ kann ein 2,6-Dimethylphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Dibromphenyl-, 2-Chlor-6-methoxyphenyl-, 2-Chlor-6-methyl-thio-phenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethoxyphenyl-, 2,3,4,6-Tetramethylphenyl, 2,6-

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -

O.Z. 0050/033730

5 -Dimethyl-4-tert.-butylphenyl-, 1,3-Dimethylnaphthalin-2-,
2,8-Dimethylnaphthalin-1-, 1,3-Dimethoxy-naphthalin-2-,
1,3-Dichlornaphthalin-2-, 2,8-Dimethoxynaphthalin-1-, 2,4,6-
Trimethylpyridin-3-, 2,4-Dimethoxy-furan-3- oder ein
5 2,4,5-Trimethylthiophen-3-Rest sein.

Als Beispiele für die erfindungsgemäßen Photoinitiatoren
seien genannt:

10 2,6-Dimethylbenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
2,6-Dimethoxybenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
2,6-Dimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,6-Dimethoxybenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
15 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,3,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,4,6-Trimethylbenzoyl-tolylphosphinsäuremethylester
2,4,6-Trimethoxybenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,6-Dichlorbenzoyl-phenylphosphinsäureäthylester
20 2,6-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid
2-Chlor-6-methylthio-benzoyl-diphenylphosphinoxid
2,6-Dimethylthio-benzoyl-diphenylphosphinoxid
2,3,4,6-Tetramethylbenzoyldiphenylphosphinoxid
2-Phenyl-6-methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
25 2,6-Dibrombenzoyl-diphenylphosphinoxid
2,4,6-Trimethylbenzoyl-naphthylphosphinsäureäthylester
2,6-Dichlorbenzoyl-naphthylphosphinsäureäthylester
1,3-Dimethylnaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
2,8-Dimethylnaphthalin-1-carbonyl-diphenylphosphinoxid
30 1,3-Dimethoxynaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
1,3-Dichlornaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
2,4,6-Trimethylpyridin-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid
2,4-Dimethylfuran-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid
2,4-Dimethoxyfuran-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 5 -

O.Z. 0050/033730

2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyl-phenylphosphinsäuremethylester

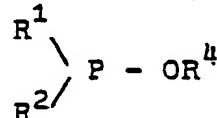
2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid

5 Besonders bevorzugt sind dabei Aroyl-phenylphosphinsäureester bzw. Aroyldiphenylphosphinoxide, deren Aroylrest jeweils in den α -Stellungen durch Alkyl-, Alkoxy-, Halogen-, Alkylthio-Reste oder Mischungen derselben substituiert ist, beispielsweise 2,6-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäuremethylester, 2,6-Dichlorbenzoyl- oder 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid.

10 15 Die Herstellung derartiger Verbindungen gelingt durch Umsetzung von Säurehalogeniden der Formel



20 mit Phosphinen der Formel



25 R^4 = geradkettiger oder verzweigter C_1 - bis C_6 -Alkyl, oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 C-Atomen

Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel, wie einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie Petroläther, Toluol, Cyclohexan, einem Äther, anderen üblichen inerten organischen Lösungsmitteln oder auch ohne Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen -30 und +130°C, bevorzugt bei 10 bis 100°C, ausgeführt werden. Das Produkt kann aus dem Lösungs-

0057474

BASF Aktiengesellschaft

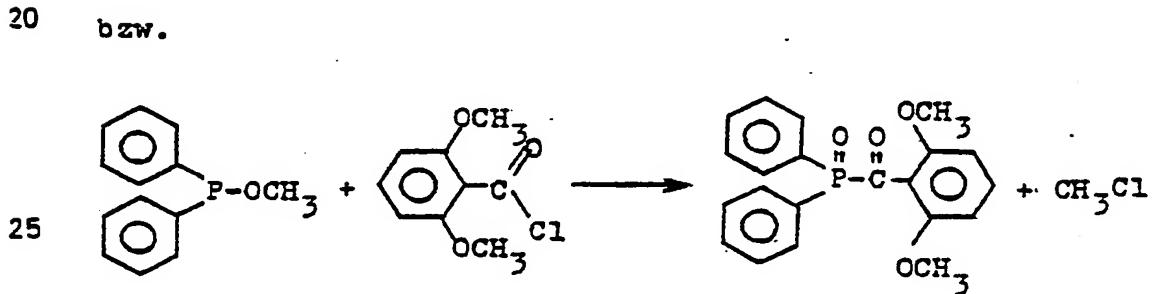
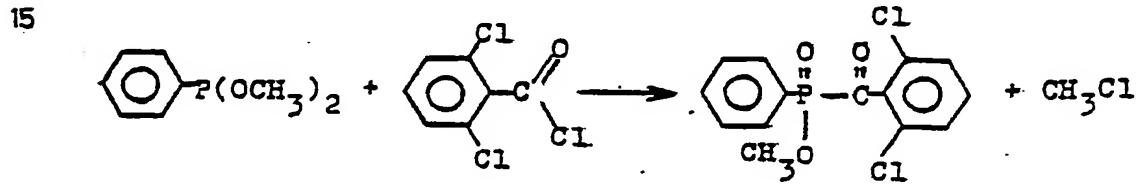
- 6 -

O.Z. 0050/033730

mittels direkt auskristallisiert werden, hinterbleibt nach dem Abdampfen oder wird im Vakuum destilliert.

Die Gewinnung der Säurehalogenide R^3CX und des substituierten Phosphins $R^1R^2POR^4$ erfolgt nach Verfahren, die dem Fachmann aus der Literatur bekannt sind (z.B. Weygand-Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst, 4. Auflage, S. 246 bis 256, J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1970 sowie K. Sasse in Houben-Weyl, Band 12/1, S. 208 bis 209, G.Thieme-Verlag, Stuttgart).

Das Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen lässt sich folgendermaßen beispielhaft beschreiben:



Geeignete Phosphine sind z.B. Methyl-dimethoxyphosphin, Butyldimethoxyphosphin, Phenyldimethoxyphosphin, Tolyldimethoxyphosphin, Phenyldiäthoxyphosphin, Tolyldiäthoxyphosphin, Phenylisopropoxyphosphin, Tolyldiisopropoxyphosphin, Phenyl dibutoxyphosphin, Tolyldibutoxyphosphin bzw. Dimethylmethoxyphosphin, Dibutylmethoxyphosphin, Dimethylbutoxyphosphin, Diphenylmethoxyphosphin, Diphenyläthoxy-

phosphin, Diphenylpropoxyphosphin, Diphenylpropoxypophosphin, Diphenylbutoxyphosphin oder ähnliche Ausgangsmaterialien, die zu den erfindungsgemäßen Verbindungen führen.

5 Als Säurehalogenide eignen sich Chloride und Bromide, besonders bevorzugt sind jedoch Säurechloride.

Die Verbindungen der erfindungsgemäßen Struktur zeigen eine sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Monomere mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung und Mischungen derselben miteinander und mit bekannten Zusatzstoffen. Insbesondere die bevorzugten o-di-substituierten Aroyl-diphenylphosphinoxide bzw. Aroyl-phenylphosphinsäureester besitzen darin eine ausgezeichnete Lagerstabilität bei sehr hoher Reaktivität. Dies gilt vor allem für die zumeist verwendeten Harze auf Basis der styrolhaltigen ungesättigten Polyester sowie für die styrolfreien Acrylsäureester. Mit den erfindungsgemäßen Initiatoren lassen sich zudem weiß pigmentierte Lacke vergilbungsfrei aushärten, aber auch bunt pigmentierte Harze verarbeiten. In diesen Eigenschaften übertreffen sie die bekannten Photoinitiatoren wie z.B. Benzildimethylketal oder α -Hydroxyisobutyrophenon.

25 Weiterhin wurde überraschend gefunden, daß diese Vorteile erhalten bleiben oder sogar noch verstärkt werden, wenn man die bevorzugten Aroyldiphenylphosphinoxide mit bekannten Photoinitiatoren kombiniert anwendet.

30 Besonders wirksame synergistische Mischungen ergeben sich bei Kombinationen mit bekannten Photoinitiatoren auf Basis der aromatischen Ketone, insbesondere Benzildimethylketal, α -Hydroxyisobutyrophenon, Diäthoxyacetophenon, Benzophenon und 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon sowie 2-Chlor-thioxanthon. Dabei nutzt man durch Zugabe tert. Ami-

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/033730

... sie wie Methylidihanolamin noch deren bekannte beschleunigende Wirkung aus. Durch Kombination der erfindungsgemäßen Initiatoren mit z.B. Benzildimethylketal gelingt es überraschend wirksame, sehr lagerstabile, aminfreie, photopolymerisierbare Massen herzustellen, die ggf. auch pigmentiert sein können.

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die üblichen Verbindungen und Stoffe mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, die durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Amino-, Amid-, Amido-, Ester-, Carboxy- oder Cyanid-Gruppen, Halogenatome oder C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen aktiviert sind. Genannt seien beispielsweise Vinyläther und Vinylester, Styrol, Vinyltoluol, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester mit ein- und mehrwertigen Alkoholen, deren Nitrile oder Amide, Malein- und Fumarester sowie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol und Allylester wie Diallylphtalat.

Als polymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind beispielsweise geeignet: ungesättigte Polyester, hergestellt aus α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, ggf. im Gemisch mit gesättigten bzw. aromatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Terephthalsäure, durch Umsetzung mit Alkandiolen wie Athylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol oder oxalkyliertem Bisphenol-A; Epoxidacrylate, hergestellt aus Acryl- oder Methacrylsäure und aromatischen oder aliphatischen Diglycidyläthern, Polyesteracrylate (z.B. hergestellt aus hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyestern und Acryl- oder Methacrylsäure) und Urethanacrylate.

Gegebenenfalls können die photopolymerisierbaren Überzugsmittel, Lacke und Druckfarben auch als wässrige Dispersionen vorliegen oder zur Anwendung gebracht werden.

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammensetzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann gebräuchlich ist, können in bekannter Weise gesättigte und/oder ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, Paraffin, Pigmente, Farbstoffe, Peroxide, Verlaufshilfsmittel, Füllstoffe und Mattierungsmittel sowie Stabilisatoren gegen thermischen oder photochemischen Abbau zugesetzt sein.

5 Solche Gemische sind dem Fachmann bekannt und Art und Menge der Zusätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden dabei im allgemeinen in einer Konzentration von 0,001 bis 20 %, vorzugsweise von 0,1 bis 5 % bezogen auf die photopolymerisierbare Masse eingesetzt. Sie können ggf. mit Beschleunigern kombiniert werden, die den hemmenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photopolymerisation beseitigen.

10 Solche Beschleuniger bzw. Synergisten sind beispielsweise sekundäre und/oder tert. Amine wie Methyldiäthanolamin, Dimethyläthanolamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, p-Dimethylaminobenzoesäureäthylester, Benzyl-dimethylamin, Dimethylaminoäthylacrylat, N-Phenylglycin, N-Methyl-N-Phenylglycin und analoge, dem Fachmann bekannte Verbindungen.

15 Zur Beschleunigung der Aushärtung können weiterhin aliphatische und aromatische Halogenide dienen wie 2-Chlormethyl-naphthalin, 1-Chlor-2-chlormethyl-naphthalin sowie Radikalbildner wie Peroxide und Azo-Verbindungen.

20 Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher Mischungen auslösende Licht verwendet man solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemäßen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen 230 und 450 nm. Besonders geeignet sind Quecksilber-Niederdruckstrahler,

25

30

35

„Mitteldruck- und Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren“ oder Impulsstrahler. Die genannten Lampen können ggf. dotiert sein.

5 Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

10 Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 1350 Volumenteilen Petroläther (Siedebereich 40 bis 70°C), 180 Volumenteilen N,N-Diäthylamin und 67 Volumenteilen Methanol werden unter Rühren bei 0°C 225 Teile Diphenylchlorphosphin, gelöst in 220 Volumenteilen Petroläther, zugegeben. Danach röhrt man die Mischung noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abkühlung auf ca. +5°C saugt man das ausgeschiedene Aminhydrochlorid ab und destilliert das Filtrat zunächst bei 10 bis 20 Torr, um alles Leichtsiedende zu entfernen. Sodann wird das Diphenylmethoxyphosphin bei 0,1 bis 1 Torr fraktioniert destilliert. Sdp._{0,5} 120 bis 124°C. Ausbeute: 175 Teile (80 % bezogen auf Diphenylchlorphosphin).

25 In einer Rührapparatur mit Rückflußkübler und Tropftrichter werden bei 50 bis 55°C 648 Teile Methoxydiphenylphosphin zugegeben. Man röhrt noch 4 bis 5 Stunden bei 50°C nach, löst den Kolbeninhalt bei 30°C in Äther und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther. Beim Abkühlen kristallisieren 910 Teile (87 % d.Th.) 2,4,6-Trime-thylbenzoyl-diphenylphosphinoxid. Fp.: 80 bis 81°C, schwach gelbe Kristalle.

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 11 -

O.Z. 0050/033730

Beispiel 2

In einer Apparatur nach Beispiel 1 werden 20 Teile 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in 20 Volumenteilen Toluol suspendiert und zu dieser Mischung bei 50 bis 55°C unter Röhren 5 21,6 Teile Methoxydiphenylphosphin zugetropft. Man führt noch 3 Stunden bei 50°C nach und kristallisiert dann direkt aus Toluol um. Man erhält 32 Teile gelbliche Kristalle, Fp.: 124 bis 126°C.

10

Beispiel 3

In einer Apparatur nach Beispiel 1 werden 91 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid vorgelegt. Dazu gibt man bei 60°C innerhalb von 15 Min. 83 Teile Triäthylphosphit und führt 15 dann bei 80°C noch 8 Stunden nach. Der Kolbenaustrag wird bei verminderter Druck von 0,4 mm destilliert und die Fraktion bei 120 bis 122°C/0,4 mm aufgefangen. Man erhält 51 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phosphonsäurediäthylester (36 20 Prozent d.Th.) als schwach gelbliche Flüssigkeit.

Beispiel 4

Zu einer Mischung aus 1000 Volumenteilen Toluol, 421 Volumenteilen N,N-Diäthylanilin und 100 Volumenteilen Methanol werden bei 0°C 214 Teile Phenyldichlorphosphin zugegeben. Danach führt man noch 1 Stunde bei Raumtemperatur, saugt 25 den Niederschlag von Aminhydrochlorid ab und fraktionierte. Das Dimethoxyphenylphosphin destilliert bei 46 bis 50°C/ 30 0,2 bis 0,3 mm. Ausbeute: 190 Teile (93 % d.Th.)

Zu 182,5 Teilen 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid werden bei 35 50°C 170 Teile Dimethoxyphenylphosphin zugetropft. Man hält noch 5 Stunden bei 50°C, löst das schwach gelbliche Öl bei 70 bis 80°C in Cyclohexan und bringt das Produkt

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

O.Z. 0050/033730

dann durch Abkühlen auf 5°C zur Kristallisation. Man erhält schwach gelbliche Kristalle, Fp.: 51 bis 52°C, Ausbeute: 81 % d.Th.

5 Weitere Verbindungen, die analog zu Beispiel 1 bis 4 hergestellt wurden, enthält Tabelle 1.

10

15

20

25

30

35

0057474

O.Z. 0050/033730

BASF Aktiengesellschaft

- 13 -

Tabelle 1: Acylphosphinoxid-Derivate

	Aus- baute	Sdp. (mm)	$\text{mp}^{\circ}\text{C}$	Analysen C	II	P
2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid	07 %	-	80- 91 ber. gef.	75,06 75,9	6,03 6,1	0,91 0,9
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenylphosphinaluremethylester	01 %	-	51- 52 ber. gef.	67,55 67,5	6,29 6,5	10,26 10,1
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phosphoruslureddimethylester	36 %	120-122 (0,1min)	- ber. gef.	59,15 59,3	7,39 7,6	10,92 10,7
2,6-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid	02 %	- 154-159	ber. gef.	60,0 60,0	3,47 3,7	0,27 0,1
2,4-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid	76 %	- 116-117	ber. gef.	60,0 60,0	3,47 3,6	0,27 0,3
2,6-Dimethoxy-diphenylphosphinoxid	00 %	- 124-126	ber. gef.	60,06 68,7	5,19 5,4	8,47 0,2
2,3,5,6-Tetramethyl-diphenylphosphinoxid	63 %	- 123-125	ber. gef.	76,24 76,2	6,36 6,5	0,56 0,4
3,4-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	90 %	- 72- 74	ber. gef.	75,45 75,2	5,69 5,7	9,20 0,9

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/033730

Beispiel 5

In einem Bindemittel aus 65 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Bisphenol-A-diglycidäthers und Acrylsäure, 35 Teile

5 len Butan-1,4-dioldiacrylat und 3 Teilen Methyldiäthanolamin werden 3 Teile Photoinitiator gelöst. Die fertige Mischung wird auf Glasplatten in einer Schicht von 60, μ Dicke aufgebracht und in 10 cm Abstand unter einer Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 80 W/cm Bodenlänge) vorbeigeführt.

10 Die Reaktivität ist als die maximal mögliche Transportbandgeschwindigkeit angegeben, bei der noch eine kratzfeste Aushärtung des Lackfilms erzielt wird.

Tabelle 2: Reaktivität der Photoinitiatoren

15

	Photoinitiator	Reaktivität (Transportgeschwindigkeit m/min)
20	2,4-Dichlorbenzoyldiphenylphosphinoxid	< 10
	2,6-Dichlorbenzoylphenylphosphinoxid	30
25	3,4-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	< 10
	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	70
	2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	70
	Benzylidimethylketal	60

30 2,6-substituierte Derivate zeigen also eine wesentlich höhere Reaktivität als Derivate, die Substituenten in anderen Stellungen des Benzoylrests tragen.

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 15 -

O.Z. 0050/033730

Beispiel 6

Ein Lacksystem analog Beispiel 5 wird mit folgenden Photoinitiatorkombinationen versetzt und wie bei Beispiel 5 geprüft.

	Photoinitiatorsystem	Reaktivität (m/min)	Pendelhärtetest nach König (sec) bei 12m/min
10	3 Teile Benzophenon	12	97
	2 Teile Benzophenon		
	1 Teil 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	75	213
15	3 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	70	188
	2 Teile Benzophenon		
20	1 Teil 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	75	210
	3 Teile 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	70	183

25

Beispiel 7

In einer Mischung aus 55 Teilen eines Umsetzungsproduktes von Bisphenol-A-diglycidäther und Acrylsäure, 45 Teilen Butandioldiacrylat, 55 Teilen Rutil-Pigment und 3 Teilen Methyldiäthanolamin werden die folgenden Photoinitiatoren gelöst. Die fertige Mischung wird mit einer Spirale (80 µm) auf Glasplatten aufgezogen und unter zwei hintereinander angeordneten Hg-Hochdrucklampen (Leistung je 80 W/m) vorbeigeführt. Die Transportbandgeschwindigkeit, bei der noch

Eine kratzfeste Aushärtung möglich ist, kennzeichnet die Reaktivität des Initiatorsystems.

In einem zweiten Ansatz wird obige Zusammensetzung in einer Schichtdicke von 200, μ aufgerakelt. Nach der UV-Härtung wird die Schicht abgelöst, mit Aceton gewaschen und anschließend die ausgehärtete Schichtdicke bestimmt. Man erhält so ein Maß für die Durchhärtung.

	Photoinitiator	Reaktivität (m/min)	Weißgrad nach Berger (% Rem.)	durchgehärtete Schichtdicke
10	2 Teile 2-Methylthioxanthon	12	66	130, μ
15	1,5 Teile 2-Methylthioxanthon 0,5 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl diphenylphosphinoxid	20	76	140, μ
	1,0 Teile 2-Methylthioxanthon			
	1,0 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl diphenylphosphinoxid	20	73	140, μ
20	2 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl phosphinoxid	6	81	70, μ

Beispiel 8

In einer Mischung aus 55 Teilen eines Umsetzungsproduktes von Bisphenol-A-diglycidäther und Acrylsäure, 45 Teilen Butandiol-diacrylat und 55 Teilen Rutil-Pigment werden die zu vergleichenden Photoinitiatoren gelöst. Man zieht den fertigen Lack in einer Dicke von 80, μ m auf Glasplatten auf und härtet wie in Beispiel 7 beschrieben. Man findet, daß Benzildimethylketal oder α -Hydroxyisobutyrophenon allein keine Aushärtung des pigmentierten Lackes bewirken. Ohne wesentliche Einbußen an Aushärtung können sie jedoch einen Teil des erfindungsgemäßen Initiators 2,4,6-Trimethylben-

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 17 -

O.Z. 0050/033730

~~Zayldiphenylphosphinoxid ersetzen~~

	Initiator	Konzen- tration	Pendelhärte in sec. bei einer Transport- bandgeschwindigkeit von	
5			6 m/min	12 m/min
	2,4,6-Trimethylbenzoyldi- phenylphosphinoxid	3 %	81	56
10	2,4,6-Trimethylbenzoyldi- phenylphosphinoxid	2 %	78	43
	α -Hydroxyisobutyrophenon	1 %		
	2,4,6-Trimethylbenzoyldi- phenylphosphinoxid	2 %		
15	Benzildimethylketal	1 %	71	61
	α -Hydroxyisobutyrophenon	3 %		
	Benzildimethylketal	3 %	jeweils nur oberfläch- lich trocken	

20 Beispiel 9

Durch Veresterung von 451 Teilen Maleinsäureanhydrid und 325 Teilen Phthalsäureanhydrid mit 525 Teilen Propylen-glykol-1,2 wird ein ungesättigter Polyester hergestellt.

25 Nach Zugabe von 0,01 % Hydrochinon wird von dem Polyester eine 66 %ige Lösung in Styrol hergestellt und darin der jeweilige Photoinitiator gelöst.

Für die Lichthärtungsversuche werden zu 100 Teilen dieser
30 Mischung 10 Teile einer 1 %igen Lösung von Paraffin (Er-
weichungsbereich 50 bis 52°C) in Styrol zugesetzt und das
Harz auf Glasplatten mit einem Filmaufziehgerät der Spalt-
tiefe 400, μ aufgetragen. Nach etwa einminütigem Ablüften
werden die Filme mit Leuchtstofflampen (Philips TLA05/40 W),

35

L

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 18 -

O.Z. 0050/033730

die im Abstand von 4 cm angebracht sind, belichtet. Diese Prüfung wurde nach einer Dunkel-Lagerzeit des photopolymatisierbaren Gemisches von 5 Tagen bei 60°C wiederholt. Nach einer Belichtungszeit von jeweils 2 Minuten erhält man fol-

5 gende Ergebnisse:

	Photoinitiator	Konzen- tration	Pendelhärte nach König (sec)	sofort	nach 5 Tg. bei 60°C
10					
15	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid	1 %	73	73	
15	2,6-Dimethoxybenzoyldiphenyl-phosphinoxid	2 %	62	60	
	Pivaloyldiphenylphosphinoxid (Vergleich)	2 %	60	10	
	Benzildimethylketal (Vergleich)	2 %	45	40	
20	α-Hydroxyisobutyrophenon (Vergleich)	2 %	20	19	

Beispiel 10

25 Durch Veresterung von 143 Teilen Tetrahydronphthalsäureanhydrid und 175 Teile Maleinsäureanhydrid mit 260 Teilen Diäthylenglykol wird ein ungesättigtes Polyesterharz hergestellt, das 64 %ig in Styrol gelöst und mit 0,01 % Hydrochinon stabilisiert wird.

30 Für Lichthärtungsversuche werden zu 100 Teilen dieser Lösung 20 Teile TiO₂, 10 Teile einer 1 %igen Paraffinlösung in Styrol sowie der jeweilige Initiator in der angegebenen Menge zugesetzt. Das Harz wird mit einem Rakele in einer Schichtdicke von 60,μ auf Glasplatten aufgezogen und sofort 20 Sekunden unter einer Hg-Hochdrucklampe (100 W/cm

35

Bodenlänge) im Abstand von 10 cm bestrahlt. Man erhält folgende Ergebnisse:

	Konzentra- tion des Initiators	Pendelhärte nach König (sec)
5		
	2,4,6-Trimethylbenzoyldi-phenylphosphinoxid	1 % 126
10	2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid	1 % 81
	3,4-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	2 % 20
	Benzil, Methyldiäthanolamin	2 % + 4 % 32

15 Während die mit den erfindungsgemäßen Initiatoren sensibilisierten Harze nach Lagerung von 5 Tagen bei 60°C keinen nennenswerten Reaktivitätsabfall zeigten, war der Ansatz mit Benzil/Amin bereits geliert.

20

Beispiel 11

Zu 100 Teilen eines nach Beispiel 10 hergestellten Harzes gibt man 15 Teile einer 0,7 %igen Lösung von Paraffin (Schmpkt. 50 bis 52°C) in Styrol, in der man gleichzeitig den Photoinitiator gelöst hat. Man setzt dem Harz noch 3% Buntpigment zu, räkelt 100, u dicke Filme auf Glas auf und belichtet 20 sec wie in Beispiel 10. Man ersieht aus diesen Ergebnissen, daß die erfindungsgemäßen Initiatoren auch zum Härteln buntpigmentierter Lacke bzw. von Druckfarben geeignet sind, auch wenn sie mit hierzu nicht oder nur wenig brauchbaren herkömmlichen Initiatoren kombiniert werden, d.h. sie zeigen einen synergistischen Effekt.

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 20 -

O.Z. 0050/033730

Initiator

Pendelhärte nach König in sec!
bei Pigmentierung durch

Heliogen-	Heliogen-	Lithol-
grün 8721	blau 7080	schar-
		lach
		4300

5

2 Teile 2,4,6-Trimethyl-
benzoyldiphenylphosphin-
oxid

123 129 161

10 1 Teil 2,4,6-Trimethyl-
benzoyldiphenylphosphin-
oxid] 129 125 170

1 Teil Benzildimethylketal]

15 2 Teile Benzildimethylketal 49 nur ober-
flächlich
gehärtet 169

20

25

30

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

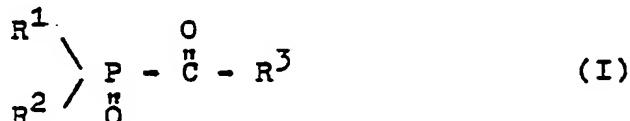
- 21 -

O.Z. 0050/033730

Patentansprüche

1. Acylphosphinoxid-Verbindungen der allgemeinen Formel

5



10 wobei R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen

fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

15

R^2 die Bedeutung von R^1 hat, wobei R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R^1 und R^2 miteinander zu einem Ring verbunden sind;

20

25

R^3 für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl- oder Thiophenyl-Rest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder verschieden sein können, und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogenatome stehen, oder R^3 für einen mindestens in den 2,8-Stellungen durch A und B substituierten α -Naphthylrest oder mindestens in den 1,3-Stellungen durch A und B substituierten β -Naphthylrest steht.

30

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 22 -

O.Z. 0050/033730

2. Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

5 R³ ein 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-,
2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Di-(methylthio)-phenyl- oder ein 2,3,5,6-Tetramethyl-phenylrest ist.

10 3. Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

15 R³ ein 2,4,5-Trimethylpyridyl-3- oder ein 2,4-Dimethyl-thiophenyl-3-Rest ist.

20 15 4. Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

25 R³ ein 1,3-Dimethyl-naphthalin-2-, ein 2,8-Dimethyl-naphthalin-1-, ein 1,3-Dimethoxy-naphthalin-2- oder ein 2,8-Dimethoxynaphthalin-1-Rest ist.

30 5. Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

25 R¹ und R² die Bedeutung Phenyl oder C₁ bis C₆-Alkyl-substituiertes Phenyl haben.

30 6. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Säurehalogenide der allgemeinen Formel



35 worin X für Chlor oder Brom steht und R³ die oben genannte Bedeutung hat, mit einem Phosphin der allgemei-

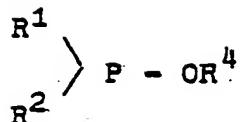
0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 23 -

O.Z. 0050/033730

nen Formel



5

worin R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest oder einen Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen stehen, bei Temperaturen zwischen -30 und +130°C ggf. in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels umgesetzt.

10 7. Verwendung von Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 bis 5 als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben in einer Konzentration von 0,001 % bis 20 %, vorzugsweise von 0,01 % bis 4 %.

15 8. Verwendung von Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 bis 5 als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben in Kombination mit sekundären oder tertiären Aminen.

20 9. Verwendung von Acylphosphinoxid-Verbindungen nach Anspruch 1 bis 5 als Photoinitiatoren in Kombination mit aromatischen Ketonen, in einem Mischungsverhältnis Acylphosphinoxid-Verbindung : aromatisches Keton von 10 : 1 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10 in Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben.

35

0057474

BASF Aktiengesellschaft

- 24 -

O.Z. 0050/033730

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschleuniger ein tert. Amin in einer Konzentration von 0,5 bis 15 % zugesetzt wird.

5 11. Verwendung von Acylphosphinoxid-Verbindungen des Anspruchs 1 bis 5 in Kombination mit einem tert. Amin sowie mit Benzophenon und bzw. oder Thioxanthon, die ggf. noch Methyl-, Isopropyl-, Chlor- oder Chlormethylreste tragen können, oder mit Benzildimethylketal, Benzoisopropyläther, α -Hydroxyisobutyrophenon, Diethoxyacetophenon oder p.-tert.-Butyltrichloracetophenon mit der Maßgabe, daß der Gesamtgehalt an Photoinitiatorsystem zwischen 1 % und 20 % der Gesamtmenge des photopolymerisierbaren Gemisches liegt.

15

20

25

30

35



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 057 474

A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82102316.5

(51) Int. Cl.: C 07 F 9/53, C 07 F 9/32,
C 07 F 9/58, C 07 F 9/65,
C 08 F 2/50, C 08 K 5/53,
G 03 C 1/68, G 03 F 1/02

(22) Anmeldetag: 09.07.79

(30) Priorität: 14.03.79 DE 2909994

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Straße 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.08.82
Patentblatt 82/32

(72) Erfinder: Lechtken, Peter, Dr., Ludwigshafener
Strasse 6B, D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Buethe, Ingolf, Dr., Am Wasserturm 1,
6737 Boehl-Iggelheim (DE)
Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr., Heidelberg-Ring 32 B,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Trimborn, Werner, Dr., Hardenburgstrasse 22,
D-6703 Limburgerhof (DE)

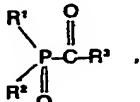
(31) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT NL SE

(52) Veröffentlichungsnummer der früheren Anmeldung nach
Art. 76 EPU: 0007508

(53) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 13.10.82 Patentblatt 82/41

(54) Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung.

(55) Die Erfindung betrifft Acylphosphinoxid-Verbindungen
der allgemeinen Formel



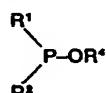
wobei

R¹ für einen Alkylrest, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

R² die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R¹ und R² miteinander zu einem Ring verbunden sind;

R³ für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridin-, Furyl- oder Thienylrest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen Substituenten trägt, die Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthioreste, Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogenatome sein können, ein Verfahren zur Herstellung dieser Acylphosphinoxidverbindungen aus Säurehalogeniden der allgemeinen Formel

worin
X für Chlor oder Brom steht und einem Phosphin der allgemeinen Formel



sowie die Verwendung dieser Acylphosphoxide als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben.

EP 0 057 474 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0057474

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2316

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
Y	US-A-3 668 093 (T.A. RETTIG) * Insgesamt *	1, 7-11	C 07 F 9/53 C 07 F 9/32 C 07 F 9/58 C 07 F 9/65 C 08 F 2/50 C 08 K 5/53 G 03 C 1/68 G 03 F 1/02
Y	US-A-3 826 640 (R.J. THEISSEN) * Insgesamt *	1, 2, 6	
D, E	DE-A-2 830 927 (BASF AG) * Insgesamt *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. *)
			C 07 F 9/00 C 08 F 2/00 C 08 F 283/00 C 08 K 5/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 08-07-1982	Prüfer BESLIER L.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.